Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure und Maleinsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Athanas Petrovitch
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A.G.
1941

Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure und Maleinsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Athanas Petrovitch

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1941

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 1. Februar 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*

Dekan.

Herrn *Athanas Petrovitch* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Februar 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Februar 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure und Maleinsäure

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIII, Fasciculus Quartus, 1940; Volumen XXIV, Fasciculus Secundus und Tertius, 1941.

MEINER MUTTER
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0080

Die Elektrosynthese des Di-cyclohexyls.

Nachdem in Gemeinschaft mit *Walter Siegrist*[1]) gezeigt worden war, dass Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) bei der Elektrolyse in saurer Lösung etwas Di-cyclohexyl bildet, lag es uns daran, den Verlauf dieser Synthese günstiger zu gestalten. Die Schwierigkeit liegt hier darin, dass das Zwischenprodukt, das Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd, besonders leicht hydrolysiert wird[2]), wodurch Hexahydrobenzo-persäure entsteht, die ihrerseits unter Kohlendioxydabspaltung Cyclohexanol gibt; das letztere macht darum, zusammen mit den aus ihm entstandenen weiteren Verbin-

[1]) Helv. **15**, 706 (1932). [2]) Helv. **15**, 1304 (1932).

dungen, dem Cyclohexanon, dem Cyclohexen, dem Di-cyclohexyl-äther und dem Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, die Hauptmenge der Elektrolysenprodukte aus.

Nun haben *Fr. Fichter* und *H. Stenzl* in der wasserfreien Mischung von Methylalkohol und Pyridin ein Lösungsmittelgemisch gefunden, das bei den sonst so widerspenstigen aromatischen Carbonsäuren die *Kolbe*'sche Elektrosynthese durchzuführen gestattet[1]). Dieses Lösungsmittelgemisch begünstigt nun in der Tat auch im vorliegenden Falle die *Kolbe*'sche Elektrosynthese wesentlich, wie folgender Versuch zeigt; in dem wasserfreien Medium kann die Hydrolyse dem Peroxyd viel weniger anhaben.

38,4 g (0,3 Val) Cyclohexancarbonsäure, bezogen von *Th. Schuchardt & Co.*, frei von Di-cyclohexyl[2]), wurden in 50 cm³ n. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd (0,05 Val KOH) gelöst und mit 50 cm³ wasserfreiem Pyridin versetzt; die Lösung enthielt somit in ca. 130 cm³ 0,05 Val cyclohexancarbonsaures Kalium und 0,25 Val freie Säure oder sie war also 0,38-n. am Kaliumsalz und 1,9-n. an freier Säure. Sie kam in einen Glasstutzen von 200 cm³ Inhalt; als Anode diente eine Platinspirale von 2,5 cm² wirksamer Oberfläche, als Kathode ein Platindrahtnetz von 50 cm² Oberfläche. Die Anwendung eines Diaphragmas verbot sich wegen des grossen Widerstandes der schlecht leitenden Lösung. Bei einer Stromstärke von 1 Amp. (anodische Stromdichte 0,4 Amp./cm²) wurde eine Strommenge von 482,5 Amp.-Min. (1 Faraday auf 1 Mol Cyclohexancarbonsäure) angewandt. Der Elektrolyt färbt sich während des Versuchs orangegelb. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Methylalkohol abdestilliert, und die zurückbleibende Lösung mit 20-proz. Salzsäure kräftig angesäuert; das sich abscheidende Öl aus zwei derartigen Elektrolysen wurde mit Äther verdünnt und darauf mit 2-n. Salzsäure und mit n. Natronlauge gewaschen. Die letztere nahm 13,7 g unverbrauchter Cyclohexancarbonsäure auf. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 28 g Neutralöl. Diese wurden zweimal je 4 Stunden mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und nach Entfernung des Methylalkohols in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert, wobei noch 10,7 g Unverseifbares gewonnen wurden, während der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure gespalten wurde, und das daraus sich ergebende Cyclohexanol zum grössten Teil im Waschwasser blieb. Zur Zerlegung des allfällig vorhandenen Di-cyclohexyl-äthers wurde das ölige Produkt zweimal je 4 Stunden lang mit einer Mischung von konz. Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) und Eisessig auf 130° erwärmt und das unangegriffen gebliebene Öl,

[1]) Helv. **22**, 970 (1939).
[2]) Vgl. Helv. **15**, 707 (1932).

9,8 g, der fraktionierten Destillation unter 10 mm Druck unterworfen.

1) 67—99°, 4 g, Cyclohexanon, Cyclohexanol;
2) 99—103°, 5,8 g, Di-cyclohexyl.

Nach noch zweimal wiederholter Destillation zeigte das Di-cyclohexyl (4,5 g) den Sdp. 100—101° unter 10 mm Druck; es erstarrte in einer Eis-Kochsalzmischung und schmolz wieder bei 2,5—3°. *C. Hell* und *O. Schaal*[1]) geben den Smp. 4° an.

5,550; 4,380 mg Subst. gaben 17,570; 13,890 mg CO_2 und 6,580; 5,210 mg H_2O

$C_{12}H_{22}$ Ber. C 86,66 H 13,34%
Gef. „ 86,34; 86,49 „ 13,26; 13,31%

Die Ausbeute an einmal destilliertem Di-cyclohexyl beträgt 14,2% der Theorie, bezogen auf die verbrauchten 63,1 g Cyclohexancarbonsäure. Damit ist die Elektrosynthese des Di-cyclohexyls mit einer zwar noch kleinen Ausbeute in den Bereich der praktischen Brauchbarkeit gerückt.

[1]) B. **40**, 4165 (1907).

Elektrolyse von Salzen der Cyclohexancarbonsäure mit Nitraten.

1. Einleitung.

In Fortsetzung der Misch-Elektrolysen fettsaurer Salze mit Nitraten[1]) unterwarfen wir ein Gemisch von Natriumnitrat mit dem Natriumsalz der Cyclohexancarbonsäure der Elektrolyse, um die dabei entstehenden organischen Nitrate und Dinitrate zu fassen. Mischungen von Cyclohexancarbonsäure mit ihrem Kaliumsalz liefern bei der Elektrolyse sowohl den Alkohol Cyclohexanol als den daraus durch Wasserabspaltung entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff Cyclohexen[2]). Da nach den bisherigen Erfahrungen[3]) bei den Nitrat-Misch-Elektrolysen aus den intermediär entstehenden Alkoholen sich durch Veresterung mit an der Anode auftretender freier Salpetersäure Alkyl-nitrate bilden, während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe an der Anode zu Glykolen oxydiert werden, die ihrerseits mit der Salpetersäure Glykol-dinitrate erzeugen, so sind offenbar bei der Cyclohexancarbonsäure die Vorbedingungen für eine erfolgreiche Nitrat-Misch-Elektrolyse erfüllt.

2. Apparatur; Elektrolysen.

Da es sich bei den ersten Versuchen zeigte, dass die erwarteten Nitrate des Cyclohexanols und des Cyclohexan-diols sehr empfindlich sind gegen jede Temperaturerhöhung, so wurde mit einer röhrenförmigen Platinanode mit innerer Kühlung durch auf -16^0 bis -21^0 abgekühlte Calciumchloridlösung gearbeitet.

Dieses Röhrchen von 4 mm äusserem Durchmesser und 33 mm Länge war durch kurze Gummischläuche mit einer Glasrohrleitung verbunden, in welcher die Kühllauge von der Eismaschine her in das Anodenrohr gepumpt wurde, während die Rückleitung zur Eismaschine durch eine im Kathodenraum um die zylindrische Kupferelektrode liegende Glasrohrschlange erfolgte. Das Platinrohr lag wagrecht etwa 30 mm vom Boden entfernt in einer Tonzelle; die haltenden Glasröhren waren durch gut abgedichtete Bohrungen von der Seite her in die Tonzelle eingeführt und bogen ausserhalb derselben in kurzem Winkel senkrecht gegen oben um. Unterhalb des Platinrohrs rotierte in der Tonzelle das Querstück eines Glasrohrrührers. Auf diese Weise war es möglich, die Temperatur des Anolyten auf 20—23° zu halten; im Katholyten, einer 2-n. Natriumcarbonatlösung, blieb sie bei 6—10°.

---

[1]) Vgl. *F. Fichter* und Mitarbeiter, Helv. **18**, 24, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936); **20**, 156, 1578 (1937); **21**, 616, 891, 1401 (1938); **22**, 1300, 1529 (1939).

[2]) *F. Fichter, W. Siegrist*, Helv. **15**, 699 (1932).

[3]) *F. Fichter, E. Bloch*, Helv. **22**, Theoretisches, 1538 (1939).

Der neutrale oder schwach alkalische Anolyt bestand aus 38,4 g Cyclohexancarbonsäure (Formel I, s. Formeltabelle am Schluss), 12 g Natriumhydroxyd und 12,8 g Natriumnitrat in 100 cm^3 Lösung, er war also 3-n. am Natriumsalz der Cyclohexancarbonsäure und 1,5-n. an Natriumnitrat. Das Sauerwerden wurde verhindert durch zeitweiligen Zusatz von kleinen Anteilen eines Breies aus Natriumhydrogencarbonat und wenig Wasser.

Die anodische Stromdichte, berechnet auf die freiliegende Oberfläche des Platinröhrchens, belief sich auf 0,69 Amp./cm^2; die Strommenge, 965 Amp.-Min., entsprach 2 Faraday auf 1 Val Cyclohexancarbonsäure.

Im Verlauf der Elektrolyse schied sich ein Öl ab, das im hydrogencarbonathaltigen Elektrolyten unlöslich war und keine Cyclohexancarbonsäure mehr enthielt.

3. Die leichtflüchtigen Stoffe.

In einem besonderen Versuch wurden die leichtflüchtigen Stoffe dadurch festgehalten, dass die Tonzelle mit einem Kork verschlossen wurde, während sich die entweichenden Gase und Dämpfe in einer in Kältemischung liegenden Vorlage verdichteten. Um auch die niedrig siedenden Anteile aus dem in der Tonzelle sich ansammelnden Elektrolysenöl herauszuholen, wurde es im Scheidetrichter abgetrennt und mit dem Kondensat aus der gekühlten Vorlage zusammen bis auf 120° erwärmt. So wurde eine Fraktion vom Sdp. 80—82° erhalten, während das erwärmte Elektrolysenöl unter tiefgreifender Zersetzung schwarzbraun geworden war.

Die Fraktion vom Sdp. 80—82° bestand aus Cyclohexen, C_6H_{10} (VIII), dessen Siedepunkt von *K. v. Auwers*, *R. Hinterseher* und *W. Treppmann*[1]) zu 83—83,5° angegeben wird. Es wurde zur Identifizierung durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Jod und feuchtem, gelbem Quecksilberoxyd nach *L. Brunel*[2]) in 2-Jodcyclohexanol-(1) übergeführt, das bei 41—42° schmolz (*Brunel* 41,5—42°).

Da Cyclohexen auch bei der Elektrolyse von Salzen der Cyclohexancarbonsäure ohne Nitratzusatz entsteht, so haben wir weiterhin auf seine Isolierung verzichtet, weil ja im Verlauf derselben die uns allein interessierenden Nitrate verloren gingen.

4. Aufarbeitung des Rohöls.

Der orangefarbene, alkalisch reagierende Elektrolyt wurde nach Abtrennung der Ölschicht mit Äther mehrfach ausgezogen, und die ätherische Lösung nach Vereinigung mit der Ölschicht zur sicheren Entfernung saurer Bestandteile mit n. Natronlauge geschüttelt. Die

[1]) A. **410**, 263 (1915).
[2]) C. r. **135**, 1056 (1902); Ann. chim. [8] **6**, 219 (1905).

Natronlauge färbte sich dabei rotbraun; es konnte ihr aber nach dem Ansäuern nur etwas Cyclohexancarbonsäure entzogen werden, die Ursache der Färbung blieb unbekannt.

Die ätherische Lösung wurde darauf mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Erwärmen auf 55° vom grössten Teil des Äthers befreit; ein Teil des Cyclohexens geht dabei flüchtig. Aus 4 Elektrolysen (153,6 g Cyclohexancarbonsäure, von denen 80,7 g aus der alkalisch-wässrigen Schicht durch Ansäuern zurückgewonnen wurden; Verbrauch also 72,9 g Cyclohexancarbonsäure) wurden 58 g derartigen noch ätherhaltigen Öles gewonnen.

Es wurde nun der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen und lieferte so drei Fraktionen:

A. Sdp.$_{12\ mm}$ 54—74°, Hauptmenge 63—65° . . . 11,5 g
B. Sdp.$_{0,001-0,05\ mm}$ 45—72°, Hauptmenge 67—69° 17,3 g
C. Rückstand, dunkelrot, zähflüssig, nicht ohne Zersetzung destillierbar . . . . . 11,4 g

Fraktion A besteht aus drei Stoffen, nämlich Cyclohexanol (III), Cyclohexanon (VII) und Cyclohexyl-nitrat (IV); der Gehalt an letzterem liegt, den Stickstoffbestimmungen von 1,4—1,9% entsprechend, zwischen 14 und 19%.

Zuerst wurde das Cyclohexanon abgetrennt, indem das Öl mit dem Doppelten seines Volumens an Äther verdünnt und mit Natriumhydrogensulfit geschüttelt wurde. Aus der sich fest abscheidenden Hydrogensulfit-Verbindung wurde das Cyclohexanon durch Zersetzen mit verdünnter Natronlauge freigemacht; es siedete bei 149—151°[1]) und sein Oxim schmolz bei 89—90°[2]).

Nach dem Abtrennen der Natriumhydrogensulfit-Verbindung des Cyclohexanons wurde wieder getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert:

a) Sdp.$_{18\ mm}$ 64—69°, 0,7 g b) Sdp.$_{18\ mm}$ 69—72°, 5,4 g

Die kleine Fraktion a) ist fast reines Cyclohexanol; ihr Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck lag bei 156—159°[3]) und ihr Carbanilat schmolz bei 83—84°[4]).

Die Fraktion b) ist ein Gemisch von viel Cyclohexanol und wenig Cyclohexyl-nitrat, wie sich aus der Elementaranalyse ergibt:

4,855; 4,315 mg Subst. gaben 12,065; 10,705 mg CO_2 und 4,700; 4,200 mg H_2O
6,020; 6,350 mg Subst. gaben 0,1372; 0,1519 cm³ N_2 (26°, 724 mm; 27°, 724 mm)

$C_6H_{11}O_3N$	Ber. C 49,62	H 7,64	N 9,66%
$C_6H_{12}O$	Ber. „ 71,93	„ 12,08	„ 0%
	Gef. „ 67,78; 67,66	„ 10,83; 10,89	„ 2,48; 2,59%

[1]) Sdp.$_{768\ mm}$ 155,6—155,7°, *T. W. Richards, J. W. Shipley*, Am. Soc. **38**, 996 (1916).
[2]) Smp. 89,5—90,5°, *M. Konowalow*, Ж. **30**, 962 (1898).
[3]) Sdp. 160—161°, *A. v. Baeyer*, A. **278**, 99 (1894).
[4]) Smp. 82,5°, *L. Bouveault*, Bl. [3] **29**, 1052 (1903).

Den Stickstoffbestimmungen nach beträgt der Gehalt an Cyclohexyl-nitrat 26,2%.

Um nun herauszufinden, weshalb es uns nicht gelang, das Cyclohexyl-nitrat aus diesem Gemisch rein zu isolieren, haben wir das bisher unbekannte Nitrat durch Umsatz von Cyclohexyl-jodid mit Silbernitrat dargestellt. Eine direkte Bildung des Nitrats aus Cyclohexanol und Nitriersäure scheitert an der Oxydierbarkeit des Cyclohexanols.

In das nach *A. v. Baeyer*[1]) aus Cyclohexanol und rauchender Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler auf dem Wasserbad dargestellte Cyclohexyl-jodid, Sdp.$_{14\,mm}$ 70—71°[2]), wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung allmählich das Anderthalbfache der berechneten Menge von entwässertem fein pulverisiertem Silbernitrat in kleinen Anteilen eingetragen, und die Mischung nach Zusatz von absolutem Äther über Nacht geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde, nach Abtrennung des Silberjodids, mit Kaliumhydrogencarbonatlösung die frei gewordene Salpetersäure entfernt, dann wurde mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert: aus 45 g Cyclohexyljodid wurden so 5,2 g (16,8% der Theorie) Cyclohexyl-nitrat, $C_6H_{11}\cdot ONO_2$ erhalten; Sdp.$_{12\,mm}$ 70—72°.

4,565; 5,470 mg Subst. gaben 8,415; 10,070 mg CO_2 und 2,950; 3,560 mg H_2O
4,925; 4,720 mg Subst. gaben 0,4557; 0,4263 cm³ N_2 (24°, 703 mm; 22°, 716 mm)

$C_6H_{11}O_3N$	Ber. C 49,62	H 7,64	N 9,66%
	Gef. „ 50,27; 50,20	„ 7,23; 7,28	„ 9,83; 9,84%

Das Nitrat ist nicht völlig rein, und da es sich bei jeder Destillation in Cyclohexen und Salpetersäure zersetzt, so ist es kaum besser zu reinigen. Sein spez. Gewicht liegt bei d_{18}^{18} 1,104. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; sein überhitzter Dampf verpufft lebhaft. Gegen Schlag ist es unempfindlich.

Jede Temperaturerhöhung veranlasst den Zerfall in Cyclohexen und Salpetersäure; so ist es verständlich, dass *M. Tiffeneau*[3]) bei einem dem unsrigen ganz analogen Versuch aus Cyclohexyl-jodid und Silbernitrat im wesentlichen nur Cyclohexen erhielt. Auch *E. C. Fortey*[4]) und *L. Brunel*[5]) gewannen bei Versuchen zur Umesterung von Cyclohexyl-chlorid mit den Silbersalzen verschiedener Säuren meist nur Cyclohexen, ohne die gewünschten Ester fassen zu können.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass eine Trennung des Cyclohexyl-nitrats, Sdp.$_{12\,mm}$ 70—72°, von dem ganz ähnlich siedenden

[1]) A. **278**, 107 (1894).
[2]) *N. Zelinsky*, B. **34**, 2801 (1901), Sdp.$_{10\,mm}$ 68—68,5°.
[3]) C. r. **159**, 773 (1915). [4]) Soc. **73**, 941 (1898).
[5]) Ann. chim. [8] **6**, 200ff. (1905).

Cyclohexanol, Sdp.$_{12\,mm}$ 66—68° [1]) bei der vorliegenden kleinen Menge durch Destillation nicht gelingen kann, um so weniger, als das Cyclohexyl-nitrat bei jeder Destillation teilweise zersetzt wird. Ein Versuch zur chromatographischen Trennung schlug ebenfalls fehl.

Dass aber tatsächlich in der Fraktion A des Elektrolysenöls Cyclohexyl-nitrat enthalten ist, geht auch daraus hervor, dass die das Diphenylaminreagens stark blau färbende Mischung nach reduzierender Verseifung nichts anderes lieferte als Cyclohexanol; das qualitativ nachgewiesene Nitrat konnte somit keinem anderen Alkohol entsprechen.

5. Fraktion B.

Die Fraktion B enthielt auch nur etwa 2,6% Stickstoff, von Cyclohexyl-nitrat oder von Cyclohexan-diol-dinitrat stammend, und wurde durch Kochen mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert und von Nitraten befreit. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf gingen 12,3 g eines farblosen Öles über, das zur Verseifung des darin vermuteten Cyclohexylesters der Cyclohexancarbonsäure, $C_6H_{11} \cdot COO \cdot C_6H_{11}$ (V), Sdp.$_{10\,mm}$ 132—132,5° [1]), 6 Stunden lang mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht wurde. Nach Abdestillieren des Methylalkohols wurde das Verseifungsprodukt mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen; das Produkt trennte sich beim Destillieren in drei Fraktionen:

a) Sdp.$_{18\,mm}$ 70—80°, 4,5 g; b) Sdp.$_{18\,mm}$ 113—117°, 1,2 g;
c) Sdp.$_{18\,mm}$ 130—200°, 1,0 g

Aus den stark alkalischen, nach dem Ausäthern zurückgebliebenen Lösung gewannen wir die bei der Verseifung des Esters entstandenen 5,2 g Cyclohexancarbonsäure.

Fraktion a) war Cyclohexanol; die Hauptmenge siedete unter 18 mm Druck bei 72,5—74° und gab ein bei 111—112° schmelzendes 3,5-Dinitrobenzoat[2]), und daraus eine orange-gelbe Additionsverbindung mit α-Naphtylamin vom Smp. 122—123° [3]).

Fraktion b) wurde zur Spaltung des darin vermuteten Di-cyclohexyl-äthers (VI) zweimal je 4 Stunden mit 30-proz. Eisessig-Jodwasserstoff auf 135° erhitzt, nach dem Erkalten mit konz. Kalilauge stark alkalisch gemacht und nochmals 3 Stunden gekocht. Bei der Destillation des mit Hilfe von Äther herausgeholten Öles ging zuerst Cyclohexanol über; zuletzt aber folgten 4 Tropfen vom

[1]) *F. Fichter, W. Siegrist,* Helv. **15**, 702 (1932).

[2]) *T. Reichstein* gibt, Helv. **9**, 802 (1926), für Cyclohexyl-3,5-dinitrobenzoat den Smp. 112—113° an.

[3]) *T. Reichstein,* Smp. 125—126°, loc. cit.

Sdp.$_{17\,mm}$ 108—110°, ein noch nicht ganz reines Präparat von Dicyclohexyl (II), dem Produkt der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese:

3,465; 4,420 mg Subst. gaben 10,875; 13,890 mg CO_2 und 4,150; 5,330 mg H_2O

$C_{12}H_{22}$	Ber. C 86,66	H 13,34%	
	Gef. „ 85,60; 85,71	„ 13,40; 13,49%	

Der Kohlenwasserstoff war nicht etwa dem Ausgangsmaterial ursprünglich schon beigemengt, denn die verwendete Cyclohexancarbonsäure (von *Th. Schuchardt & Co.*, Smp. 30°) löste sich in Natriumcarbonatlösung klar auf. Es ist interessant festzustellen, dass *Fichter* und *Siegrist*[1]) den Kohlenwasserstoff nur bei der Elektrolyse in saurer Lösung nachweisen konnten, nicht aber in carbonatalkalischer, wie wir jetzt bei Gegenwart von Natriumnitrat. Wir haben vor Jahresfrist gezeigt[2]), dass unter besonders günstigen Verhältnissen die Ausbeute bis über 14% getrieben werden kann.

Fraktion c) besteht aus Di-cyclohexyl-äther nebst einem Anteil von Cyclohexan-diol.

6. Fraktion C.

Fraktion C, der undestillierbare Rückstand, enthielt 4,95% Stickstoff; sie wurde durch anhaltendes Kochen mit Bariumhydrogensulfid nach *F. Fichter* und *E. Bloch*[3]) reduzierend verseift. Das zähflüssige Reduktionsprodukt wurde rasch mit freier Flamme destilliert; Sdp.$_{11\,mm}$ ca. 120—180°, 1,5 g; der Rückstand war verkohlt.

Aus dem Destillat schieden sich 0,3 g Krystalle ab, die nach dem Abstreichen auf Ton dreimal aus Essigester umkrystallisiert wurden; farblose Täfelchen, Smp. 100—102°. Der Analyse nach liegt ein Cyclohexan-diol vor.

4,180; 4,240 mg Subst. gaben 9,495; 9,615 mg CO_2 und 3,810; 3,860 mg H_2O

$C_6H_{12}O_2$	Ber. C 62,02	H 10,42%	
	Gef. „ 61,95; 61,85	„ 10,20; 10,19%	

Das durch Erwärmen mit Phenylisocyanat hergestellte Cyclohexan-diol-dicarbanilat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207—209°.

4,010; 3,935 mg Subst. gaben 9,945; 9,755 mg CO_2 und 2,275; 2,225 mg H_2O
5,210; 4,515 mg Subst. gaben 0,3822; 0,3283 cm³ N_2 (21°, 715 mm; 21°, 716 mm)

$C_{20}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 67,76	H 6,26	N 7,91%
	Gef. „ 67,64; 67,61	„ 6,35; 6,33	„ 8,01; 7,95%

Wir haben die bekannten drei isomeren Cyclohexan-diole, deren Schmelzpunkte in der Gegend von 100° liegen, nämlich cis-Cyclohexan-diol-(1,2), Smp. 104°, *L. Brunel*[4]); trans-Cyclohexan-diol-(1,2).

[1]) Helv. **15**, 706 (1932).
[2]) Helv. **23**, 806 (1940).
[3]) Helv. **22**, 1534 (1939).
[4]) Ann. chim. [8] **6**, 248 (1905).

Smp. 99—100°, *Wl. Markownikoff*[1]), und cis-Cyclohexan-diol-(1,4), cis-Chinit, Smp. 100—102°, *A. v. Baeyer*[2]), dargestellt und mit unserem Präparat verglichen. Dabei ergab es sich, dass das cis-Cyclohexan-diol-(1,2) mit dem aus der reduzierenden Verseifung stammenden Präparat einen Mischschmelzpunkt von 101—102°, also keine Erniedrigung zeigte, während die beiden anderen im Gemisch erhebliche Erniedrigungen um ca. 30° aufwiesen.

Aus dem nach *L. Brunel* dargestellten cis-Cyclohexan-diol-(1,2) gewannen wir ein Dicarbanilat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Smp. 209—210° bildete und mit dem oben beschriebenen Dicarbanilat aus dem Elektrolysenprodukt keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Nach Abtrennung der Krystalle des cis-Cyclohexan-diols-(1,2) hinterblieb noch ein zähflüssiges Öl, das wir der Elementaranalyse unterwarfen:

4,495; 4,435 mg Subst. gaben 9,605; 9,500 mg CO_2 und 3,810; 3,780 mg H_2O

$C_6H_{12}O_3$	Ber. C 54,51	H 9,16%
$\frac{1}{2}\ C_6H_{12}O_2 + \frac{1}{2}\ C_6H_{12}O_3$	Ber. „ 58,26	„ 9,79%
	Gef. „ 58,28; 58,42	„ 9,48; 9,54%

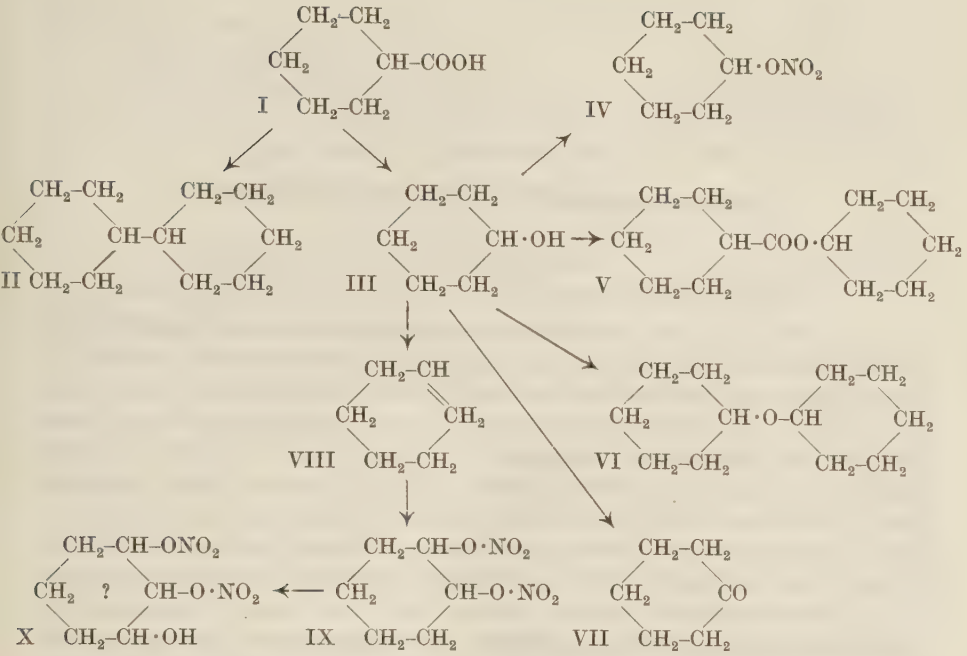
Die Analyse beweist die Gegenwart eines Körpers mit mehr Sauerstoff als Cyclohexan-diol, aber für ein Cyclohexan-triol liegen die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff noch zu hoch. Ein hälftiges Gemisch von Cyclohexan-diol und Cyclohexan-triol entspricht ziemlich gut der Elementaranalyse. Eine Trennung der beiden durch weitere Destillation liess sich bei der geringen vorliegenden Stoffmenge und bei der grossen Zähflüssigkeit nicht durchführen; ebensowenig gelang die Darstellung krystallisierter Abkömmlinge.

Die Entstehung eines Cyclohexan-triols bzw. eines davon abgeleiteten Dinitrats (X) oder Trinitrats entspricht aber vollständig den früheren Beobachtungen über das Auftreten von Glycerin neben Propan-diol bei der Nitrat-Misch-Elektrolyse von n-Buttersäure[3]), Glutarsäure, Brenzweinsäure und Äthylmalonsäure[4]), sowie dem noch unveröffentlichten Ergebnis der Nitrat-Misch-Elektrolyse von Adipinsäure, wobei neben Butan-diol-dinitrat nicht nur ein Butan-triol-nitrat, sondern sogar ein Butan-tetrol-nitrat (Erythrit-nitrat) auftrat.

7. Zusammenfassung und Schluss.

Eine schematische Zusammenstellung der Ergebnisse der Nitrat-Misch-Elektrolyse der Cyclohexancarbonsäure zeigt, dass sich diese alicyclische Säure in ihrem Verhalten den Fettsäuren anschliesst:

[1]) A. **302**, 22 (1898).
[2]) A. **278**, 94 (1894).
[3]) *F. Fichter, F. Metz*, Helv. **19**, 604 (1936).
[4]) *F. Fichter, E. Bloch*, Helv. **22**, 1534ff. (1939).



Neben den Produkten der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese II und der *Hofer* und *Moest*'schen Alkoholbildung III erhalten wir, wie bei Abwesenheit von Nitraten, die aus Cyclohexanol durch Wasserabspaltung entstandenen Produkte Cyclohexen VIII und Dicyclohexyl-äther VI, das durch Weiteroxydation gebildete Cyclohexanon VII, und den durch Veresterung an der Anode auftretenden Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure V. Durch die Mitwirkung des Natriumnitrats bedingt sind die Produkte Cyclohexylnitrat IV, Cyclo-hexan-diol-dinitrat IX und Cyclohexan-triol-di(?)-nitrat X, die aber wegen ihrer Zersetzlichkeit im Vergleich zu den analogen Produkten der Misch-Elektrolyse mit Fettsäuren nur in mässiger Ausbeute und nur bei guter Kühlung der Anode entstehen.

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Broäbeck-Sandreuter-Stiftung* verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

Elektrochemische Versuche mit Maleinsäure.

1. Elektrolyse von Maleinat-Nitrat-Mischungen.

V. Öhman hat im Anschluss an sein interessantes Verfahren zur Darstellung von Glykol-dinitrat aus Äthen und elektrolysierter Salpetersäure eine Reihe von ungesättigten Verbindungen der Misch-Elektrolyse mit Nitraten unterworfen, so auch Maleinsäure; diese gab, mit Calciumnitrat zusammen in Aceton gelöst, bei der Elektrolyse ein Öl mit 6,4% Nitratstickstoff[1]). Andrerseits aber gelang es ihm nicht, aus Acetylen beim Einleiten in elektrolysierte Salpetersäure organische Nitrate zu gewinnen[2]). Hier lag nun ein Widerspruch vor: ebenso wie fertiges Äthen nach *Öhman* in elektrolysierter Salpetersäure Glykol-dinitrat erzeugt, so geben auch Propionate und Succinate im Gemisch mit Nitraten elektrolysiert Glykol-dinitrat, weil diese Säuren bei der Elektrolyse als Hauptprodukt neben Kohlendioxyd Äthen liefern. Maleinate erzeugen bei der Elektrolyse nach *Kekulé*[3]) Acetylen neben Kohlendioxyd. Wenn fertiges Acetylen nach *Öhman* nicht reagiert, so sollte auch Acetylen aus Maleinsäure bei der Nitrat-Mischelektrolyse keine Nitrate bilden.

Eine häufige Wiederholung des Versuchs von *Öhman* mit Maleinsäure hat nun ergeben, dass weder bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Kaliummaleinat + Kaliumnitrat, noch bei der Elektrolyse einer Acetonlösung von Maleinsäure + Calciumnitrat organische Nitrate auftreten. Die Konzentration der Maleinsäure wurde dabei variiert von 1,27-n. bis 4-n., die des Nitrats von 0,9-n. bis 1,5-n., die anodische Stromdichte von 0,035 bis 0,2 Amp./cm^2, die Strommenge von 0,273 bis 4 Faraday auf 1 Val Maleinsäure. Wenn man nach beendeter Elektrolyse mit Kaliumhydrogencarbonat neutralisiert, so lässt sich mit Äther kein organisches Nitrat herausholen; wenn aber die Neutralisation nicht genau durchgeführt wird, so geht etwas Salpetersäure in den Äther und täuscht ein organisches Nitrat vor. Ferner ist zu bedenken, dass Aceton zu Essigsäure oxydiert wird und dass dann als Ergebnis der Mischelektrolyse Methylnitrat und Nitromethan auftreten können[4]). Auf die Gegenwart von Nitro-

[1]) Z. El. Ch. **42**, 871, Tab. 7, Nr. 138 (1936).
[2]) Ibidem, S. 870.
[3]) A. **131**, 87 (1864).
[4]) *F. Fichter, F. Metz*, Helv. **18**, 1005 (1935).

methan deutet die Rotfärbung der zum Entsäuern verwendeten Kaliumbicarbonatlösung.

Als Ergebnis unserer Versuche stellen wir fest, dass im Gegensatz zu den Angaben von *V. Öhman* die Maleinat-Nitrat-Mischelektrolyse keine für Maleinsäure charakteristischen Nitrate erzeugt.

2. Verbesserung der Acetylenausbeute bei der Elektrolyse der Maleinsäure.

Die Beschäftigung mit der Maleinsäure legte uns den Gedanken nahe, ob es nicht möglich wäre, die Acetylenausbeute bei der Elektrolyse dieser Säure zu verbessern.

Bekanntlich geben ungesättigte Säuren meist nur bescheidene Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei der Elektrolyse, weil die brutale Oxydationswirkung der Platinanode einen grossen Teil des Ausgangsmaterials zu den Endprodukten Kohlendioxyd und Wasser abbaut. Nun haben *F. Fichter* und *H. Stenzl*[1]) in einer Mischung von Methylalkohol und Pyridin ein Lösungsmittel gefunden, das bei den sich wie ungesättigte Säuren verhaltenden Benzolcarbonsäuren die Oxydation so weit hemmt, dass die bisher dort noch nicht ausführbare *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese möglich wird. Wir stellten darum Parallelversuche an mit Lösungen von Maleinsäure bzw. Natriummaleinat in Wasser einerseits, in Methylalkohol + Pyridin andrerseits, unter Verwendung des gleichen Apparats, der während des Versuchs von aussen und von innen (Glasrohrschlange) durch fliessendes Wasser gekühlt wurde. Die Gase aus dem Elektrolysierapparat, die durch einen Stickstoffstrom unter geringem Minderdruck weiter befördert und am Schluss ausgewaschen wurden, strömten durch vier hintereinander geschaltete Waschflaschen mit Kupfer(I)-diammin-nitrat. Der entstehende Niederschlag von rotem Kupfer(I)-acetylid wurde abfiltriert und nach dem Auswaschen mit 30-proz. Salpetersäure gelöst und elektrolysiert. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Kupfers wurde das Acetylen berechnet.

Bei den Elektrolysen in wässriger Lösung erhielten wir die beste Stromausbeute, 3,28 %, wenn der Elektrolyt schwach alkalisch war; eine weitere Steigerung des Alkalizusatzes drückt aber die Ausbeute wieder hinab. Die Lösungen von Maleinsäure + Natriummaleinat im Methanol-Pyridin-Gemisch durften jedoch nicht alkalisch gemacht werden, weil sonst Natriummaleinat ausfiel. Die beste Stromausbeute, 4,70 %, ist deutlich höher als die in wässriger Lösung erzielte, aber die Verbesserung ist lange nicht so auffallend wie bei den von *Fichter* und *Stenzl* untersuchten Benzolcarbonsäuren. Durch Anwendung von Diäthylamin als Base umgingen wir die Schwierigkeit der Schwerlöslichkeit der Salze, die Ausbeute erreichte jedoch dabei nur 3,7 %, war also wieder niedriger geworden.

[1]) Helv. **22**, 970 (1939).

Im Elektrolyten fanden wir nachher, wie *Kekulé*, Fumarsäure und Bernsteinsäure; die erste ist durch Umlagerung an der Anode, die zweite durch Reduktion an der Kathode entstanden. Im Methylalkohol-Pyridin-Gemisch war die nicht verbrauchte Maleinsäure vollständig in Fumarsäure übergegangen.

Die Tabelle enthält die wichtigsten aus einer grösseren Zahl von Versuchen.

Tabelle.

Lösungsmittel	Zusammensetzung	Stromdichte Amp./cm²	Coulombmeter g Cu	Cu aus Cu_2C_2	Stromausbeute
1) 135 cm³ H_2O	8,7 g Maleinsäure 6,0 g NaOH	0,2	4,031	0,0785 g	0,97%
2) 135 cm³ H_2O	8,7 g Maleinsäure 7,2 g NaOH	0,2	3,939	0,2585	3,28%
3) 135 cm³ H_2O	8,7 g Maleinsäure 9,0 g NaOH	0,2	3,995	0,005	0,06%
4) 85 cm³ CH_3OH 45 cm³ Pyridin	8,7 g Maleinsäure 1,2 g NaOH	0,2	3,992	0,3165	3,96%
5) 115 cm³ CH_3OH 15 cm³ Pyridin	8,7 g Maleinsäure 2,0 g NaOH	0,2	3,930	0,3690	4,70%
6) 95 cm³ CH_3OH 15 cm³ Pyridin	8,7 g Maleinsäure 13,1 g $(C_2H_5)_2NH$	0,2	3,846	0,2845	3,70%

Diesen Beobachtungen nach lässt sich die Acetylenausbeute bei der Elektrolyse von Maleinat durch Verwendung einer Mischung von Methylalkohol und Pyridin als Lösungsmittel etwa auf das Anderthalbfache der besten in wässriger Lösung erhaltenen Ausbeute treiben. Mit Lösungen in Methylalkohol allein lässt sich die Elektrolyse nicht durchführen, weil sich die Anode wie bei den Elektrolysen aromatischer Säuren sehr rasch mit einem unlöslichen Niederschlag bedeckt. Dieser Übelstand wird durch den Pyridinzusatz behoben: eine Steigerung der Pyridinmenge bringt aber wieder eine Abnahme in der Ausbeute an Acetylen.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Milorad Petrovitch, Bankkorrespondent in Belgrad, und seiner Gattin Margarete, geb. Roesner, wurde ich, Athanas (Tasso) Petrovitch, heimatberechtigt in Basel, am 19. Januar 1914 in Belgrad (Serbien) geboren.

Ich besuchte zunächst die Volksschule und die unteren vier Klassen des Realgymnasiums in Graz (Österreich). Im Herbst 1929 trat ich in die Kantonale Handelsschule Basel ein, an welcher ich im Frühjahr 1933 das Maturitätsexamen bestand, worauf ich mich an der Universität Basel immatrikulierte, um Chemie zu studieren.

Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter; vor ihm legte ich im Dezember 1936 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ab. Anschliessend war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe, später von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, mit organischen Arbeiten beschäftigt, welche ich im Mai 1938 mit dem Vorexamen in organischer Chemie abschloss.

Im November 1938 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im Dezember 1940 ihren Abschluss fand, nachdem sie mehrmals durch Aktivdienst unterbrochen worden war. Vom Herbst 1939 an war ich auch als Unterrichtsassistent im Laboratorium für anorganische Chemie tätig.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei folgenden Herren Professoren und Dozenten: P. Buchner, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, M. Geiger, A. Hagenbach, H. Hunziker, A. Janner, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, O. Spiess. Allen diesen Herren danke ich hiermit für ihre Bemühungen aufs Beste.

Ganz besonders aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen, meinen bleibenden Dank aussprechen.